

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年3月11日 (11.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/020076 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B01D 53/22,  
3/00, C07C 53/08, 51/44, 63/26, 51/265
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011122
- (22) 国際出願日: 2003年8月29日 (29.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-255663 2002年8月30日 (30.08.2002) JP  
特願2002-255664 2002年8月30日 (30.08.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒108-8215 東京都港区港南二

丁目1番5号 Tokyo (JP). 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

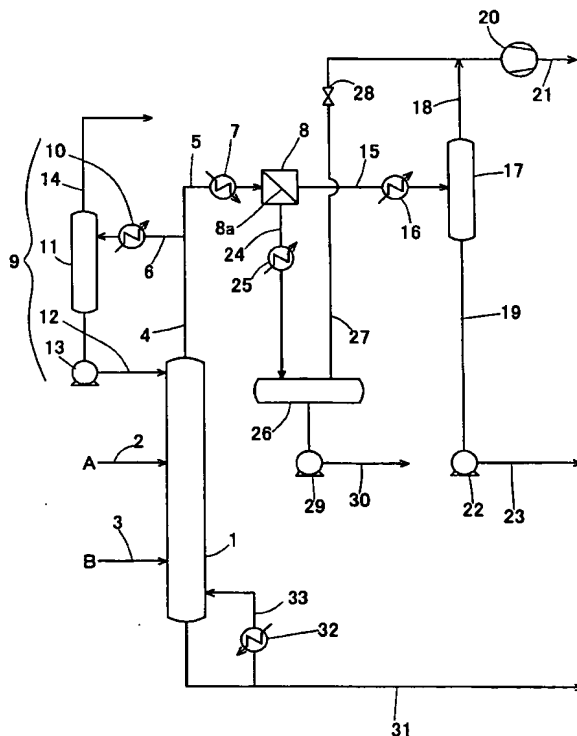
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 清水 義夫 (SEIKI, Yoshio) [JP/JP]; 〒733-8553 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内 Hiroshima (JP). 小林 一登 (KOBAYASHI, Kazuto) [JP/JP]; 〒733-8553 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内 Hiroshima (JP). 竹内 善幸 (TAKEUCHI, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒733-8553 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内 Hiroshima (JP). 大空

[続葉有]

(54) Title: SEPARATOR, REACTOR, AND PROCESS FOR PRODUCING AROMATIC CARBOXYLIC ACID

(54) 発明の名称: 分離装置、反応装置、及び芳香族カルボン酸の製造方法



(57) Abstract: A dehydration method by which, in a process for producing an aromatic carboxylic acid, the step of removing water from an acetic acid/water mixture generated in production steps can be conducted on a smaller scale and the energy consumption can be reduced. The process for aromatic carboxylic acid production comprises: an oxidation step in which an alkylaromatic compound is subjected to a liquid-phase oxidation reaction with an oxygen-containing gas in a solvent containing acetic acid in the presence of an oxidation catalyst to thereby yield a slurry of an aromatic carboxylic acid; and a solid-liquid separation step in which the slurry is subjected to solid-liquid separation to separate the slurry into a reaction mother liquor and an aromatic carboxylic acid cake, wherein at least part of a mixture comprising acetic acid and water generated in the production steps is separated with a water-selective separation membrane into a permeant gas consisting mainly of water and non-permeant substances consisting mainly of acetic acid.

(57) 要約: 芳香族カルボン酸の製造プロセスにおいて、製造工程内で発生する酢酸及び水の混合物から水を除去する工程の小型化を図るとともに、消費エネルギーを低減することのできる脱水方法である。酢酸を含む溶媒中、酸化触媒の存在下、アルキル芳香族化合物を酸素含有ガスで液相酸化反応を行い芳香族カルボン酸のスラリーを生成する酸化反応工程、及び上記スラリーを固液分離して反応母液と芳香族カルボン酸ケーキに分離する固液分離工程を有する芳香族カルボン酸の製造方法において、製造工程内で発生する、酢酸及び

水を含有する混合物の少なくとも一部を、水選択性を有する分離膜を用いて、水を主成分とする透過ガスと、酢酸を主成分とする非透過物に分離する。



弘幸 (OSORA,Hiroyuki) [JP/JP]; 〒733-8553 広島県  
広島市 西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工  
業株式会社 広島研究所内 Hiroshima (JP). 秋元 慶  
一 (AKIMOTO,Keiichi) [JP/JP]; 〒108-8215 東京都  
港区 港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会  
社内 Tokyo (JP). 松本 典孝 (MATSUMOTO,Noritaka)  
[JP/JP]; 〒108-8215 東京都 港区 港南二丁目 1 6 番  
5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 沼田 元幹  
(NUMATA,Motoki) [JP/JP]; 〒806-0004 福岡県 北九州  
市 八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会  
社内 Fukuoka (JP). 嶋津 宏明 (SHIMAZU,Hiroaki) [JP/JP];  
〒791-8057 愛媛県 松山市 大可賀三丁目 5 8 0 番地  
三菱化学株式会社内 Ehime (JP).

(74) 代理人: 鎌田 文二, 外(KAMADA,Bunji et al.); 〒  
542-0073 大阪府 大阪市 中央区日本橋一丁目 1 8 番  
1 2 号 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,  
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 分離装置、反応装置、及び芳香族カルボン酸の製造方法

## 技術分野

本発明は、アルキル置換基または一部酸化した芳香族アルキル化合物を酸素含有ガスにより液相酸化して芳香族カルボン酸を製造する方法、及びこの方法に用いられる反応装置に関する。

## 背景技術

芳香族カルボン酸の製造方法は、一般に、酸化反応器において酢酸を含む溶媒中、重金属化合物と臭素化合物を触媒の存在下、原料であるアルキル芳香族化合物を分子状酸素含有ガスを用いて液相酸化している。この酸化反応では水が生成され、酸化反応器から排出される反応蒸気や生成される芳香族カルボン酸スラリーの母液には反応生成水が含有されている。反応蒸気や、生成スラリーから芳香族カルボン酸を分離して得られた母液は一般に脱水蒸留処理され、酢酸を回収し、酸化反応の溶媒に再利用している。

この脱水蒸留において、水と酢酸の分離性は悪く、特に希薄酢酸水溶液においては比揮発度が1に近く、溜出水中の酢酸濃度を1重量%以下に低下するように蒸留分離するには蒸留塔の段数を増やしたり、還流比を高めたりする必要がある。このため脱水蒸留塔の機器サイズが大きくなり機器コストや建設コストの増大につながる。また、水の蒸発潜熱が大きいので還流比を高めることで蒸留のリボイラー負荷も増大する。このため、各種改善する方法が報告されている。例えば、特許文献1では蒸留と抽出の組み合わせにより蒸留負荷を下げる方法が報告されている。また、特許文献2では脱水蒸留塔に共沸剤を使用して共沸蒸留することにより低還流比、消費エネルギーの低減することが報告されている。

一方、蒸留と逆浸透膜等の分離膜を組み合わせで脱水する方法も報告されている（特許文献3、特許文献4）。特許文献3では、芳香族カルボン酸の製造方法において膜分離による水及びアルコールの除去方法が提案されている。この方法は蒸留と膜分離を組み合わせることにより、脱水蒸留塔の負荷を低減させて効率よく溶媒である脂肪族カルボン酸を回収することができる。

さらに、特許文献5におけるアルコールとは系内で副生される酢酸メチル等の脂肪族カルボン酸エステルを加水分解により酢酸を回収する際に副生される反応不要成分であ

り、水とともに膜分離される。

特許文献 1 ; 特開平 7 - 5 3 4 4 3 号公報、特許文献 2 ; WO 9 6 - 0 6 0 6 5 号公報、特許文献 3 ; 特開 2 0 0 1 - 3 2 8 9 5 7 号公報、特許文献 4 ; WO 0 2 - 5 0 0 1 2 号公報、特許文献 5 ; 特開 2 0 0 1 - 3 2 8 9 5 7 号公報。

#### 発明の開示

しかし、上記の特許文献 1 や特許文献 2 に記載されているような、抽出法や共沸法を用いた改善方法においては、抽出剤や共沸剤を使用している。このため脱水蒸留工程は複雑化し、十分に合理化されているとは言えない。

また、上記の特許文献 3 や特許文献 4 に記載されているような、蒸留と分離膜を組み合わせた方法においては、膜分離工程は有機系材質の逆浸透膜の使用が前提にあり、一般に有機酸を含む水溶液から水を選択的に分離することが出来る耐酸性の分離膜として利用される有機高分子膜は耐熱性が悪く比較的低温でしか使用できないという欠点を有する。

さらに、特許文献 5 で開示されたように、酢酸メチルを酸化反応工程にリサイクルすることは酢酸溶媒の損失を抑制するための有効な手段であるので、脂肪族カルボン酸エステルを加水分解してアルコールを系外排出することは酢酸消費量を悪化させる要因となる。

さらにまた、本先行技術では膜の非透過成分が再度蒸留塔内へと戻り循環するため、蒸留塔塔頂部における、膜の透過成分が希釈され、結果的に蒸留塔内を流れる蒸気量及び液量が増加して蒸留塔が大型化する上、分離膜の必要面積が増加し、更に戻された非透過成分を再度加熱するエネルギーが必要となるため、エネルギー消費量が増大してしまうという技術的課題もみられた。

そこで、本発明は、以上の技術的課題を解決するためになされたものであって、その目的は、芳香族カルボン酸の製造プロセスにおいて、製造工程内で発生する酢酸及び水の混合物から水を除去する工程の小型化を図るとともに、消費エネルギーを低減することのできる脱水方法を提供することにある。

本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、芳香族カルボン酸の製造工程内で発生する、酢酸及び水を含有する混合物を、特定の分離膜を用いることで、水と酢酸に効率よく分離することができ、更に、装置の小型化とエネルギー消費の低減が可能となることを見だし本発明に到達した。

即ち、第 1 の発明にかかる反応装置は、水を主成分とする第一成分と、非水成分を主成分とする第二成分とを含む混合物が内部に供給される蒸留塔と、前記蒸留塔頂部から排出された塔頂蒸気を選択的に透過し、前記第一成分を主成分とする透過蒸気と前記第二成分を主成分とする非透過蒸気とに分離する分離膜を具備した分離器と、前記塔頂蒸気の一部を冷却すると共に、冷却により得られた液体を前記蒸留塔上部へと還流させる還流器とを備えたことを特徴とする。

この反応槽値を用いることにより、塔頂蒸気の一部を還流器により還流させる事で塔頂蒸気中の高沸点成分（第一成分、第二成分のどちらでも良い）濃度を下げることができる。従って、分離膜では、高沸点成分の濃度が低くなった塔頂蒸気を分離すればよいので、分離膜透過後の高沸点成分の濃度を要求値以下に下げられる。

第 2 の発明にかかる反応装置は、前記蒸留塔が、流動床から構成される蒸留塔からなることを特徴とする。

第 3 の発明にかかる反応装置は、水を主成分とする第一成分と、非水成分を主成分とする第二成分とを含む液体混合物が内部に供給される蒸留塔と、前記蒸留塔頂部から排出された塔頂蒸気を選択的に透過し、前記第一成分を主成分とする第一透過蒸気と前記第二成分を主成分とする第一非透過蒸気とに分離する第一分離膜を具備した第一分離器と、前記第一透過蒸気中の前記第一成分を主成分とし当該第一透過蒸気より第一成分濃度の高い第二透過蒸気と、前記第二成分を主成分とする第二非透過蒸気とに分離する第二分離膜を具備した第二分離器とを備えたことを特徴とする。

分離膜で第一透過蒸気と第一非透過蒸気とに分離した後、第一透過蒸気を、更に第二分離膜で第二透過蒸気と第二非透過蒸気とに分離することにより、第一分離膜を透過してしまう第二成分は、その殆どが第二分離膜で第二非透過蒸気として分離されることとなり、第二透過蒸気として第一成分濃度の高い透過濃縮蒸気を得ることができる。

第 4 の発明にかかる反応装置は、酢酸を含む溶媒中、アルキル芳香族化合物より芳香族カルボン酸及び水を生成すると共に、溶媒及び水を含む混合蒸気を発生する反応器と、前記反応器から排出された前記混合蒸気を、第一成分を主成分とする第一透過蒸気と、第二成分を主成分とする第一非透過蒸気とに分離する第一分離膜と、前記第一分離膜から排出された前記第一非透過蒸気を、第一成分を主成分とする第二透過蒸気と、第二成分を主成分とする第二非透過蒸気とに分離する第二分離膜と、前記第一非透過蒸気及び前記第二非透過蒸気を凝縮させて前記反応器内に還流させる還流路とを備えたことを特徴とする。

第一分離膜で分離することができずに第一透過蒸気中に残った非水系成分を、第二分離膜で分離し第二非透過蒸気として回収し、反応器内に還流させるようにしたので、反応器中の水の濃度を所定値以下にすることができ、反応の促進を図ることができる。

第5の発明にかかる反応装置は、前記酢酸を含む溶媒が酢酸、前記アルキル芳香族化合物がパラキシレン、前記芳香族カルボン酸がテレフタル酸であることを特徴とする。

第6の発明にかかる反応装置は、前記第一分離器及び前記第二分離器と前記還流路との間には、前記第一非透過蒸気及び前記第二非透過蒸気より前記テレフタル酸を分離する気液分離器を具備させることを特徴とする。

第7の発明にかかる反応装置は、前記第一分離膜及び前記第二分離膜は、無機多孔体の細孔内に、エトキシ基またはメトキシ基を含むアルコキシシランの加水分解により得られたシリカゲルを担持させたものからなることを特徴とする。

前記目的に添う第8の発明に係る芳香族カルボン酸の製造方法は、酢酸を含む溶媒中、酸化触媒の存在下、アルキル芳香族化合物を酸素含有ガスで液相酸化反応を行い芳香族カルボン酸のスラリーを生成する酸化反応工程、及び上記スラリーを固液分離して反応母液と芳香族カルボン酸ケーキに分離する固液分離工程を有する芳香族カルボン酸の製造方法において、製造工程内で発生する、酢酸及び水を含有する混合物の少なくとも一部を、水選択性を有する分離膜を用いて、水を主成分とする透過ガスと、酢酸を主成分とする非透過物に分離することを特徴とする。

酢酸を溶媒とする芳香族カルボン酸の製造工程では、酸化反応に伴い水が副生する。酢酸と水とを蒸留分離する場合には、水の蒸発潜熱が大きいため莫大なエネルギーが必要であるが、 $H_2O$ 分子を気体として透過する一方、有機化合物を透過しにくい性質を有する水選択性の膜を利用し、水を主成分とする透過ガスと、酢酸を主成分とする非透過物に分離することにより、酢酸と水との分離のためのエネルギーを低減することができる。

第9の発明に係る芳香族カルボン酸の製造方法は、上記第1の発明において、分離膜に供給する混合物の少なくとも一部が気体であることを特徴とする。本発明に用いられる分離膜は、透過物がガス（気体）として得られるので、供給する混合物をガス（気体）とすることにより透過効率が向上する。更には、操作圧力における酢酸の沸点以上の温度で混合物を分離膜に供給することにより、実質的に混合物のすべてを気体で供給することができ、短時間で大量の混合物を分離することが可能となる。

第10の発明に係る芳香族カルボン酸の製造方法は、上記第1の発明において、混合

物が更に酢酸メチルを有している。水選択性の分離膜は、酢酸メチルを透過しにくいので酢酸を主体とする非透過物に存在することとなり、酢酸と共に酢酸メチルを回収することができる。これにより、酢酸、酢酸メチル、水を含む混合物から水と、酢酸／酢酸メチル混合物を分離するためのエネルギーを低減することができる。

第11の発明に係る芳香族カルボン酸の製造方法は、上記第3の発明において、非透過物の少なくとも一部を上記酸化反応工程に還流することを特徴とする。分離膜の非透過物は酢酸を主体とし酢酸メチルが存在しており、水の含有量は少ない。一方、酸化反応は酢酸を溶媒としているので、非透過物を酸化反応の溶媒と環流することで、酢酸を有効に利用することができる。また、非透過物には酸化反応における副生成物の一つである酢酸メチルが含まれているが、この酢酸メチルを酸化反応工程に回収することにより酢酸の平衡反応である酢酸メチルの生成反応を抑制することができ、溶媒の損失を抑制することができる。

第12の発明に係る芳香族カルボン酸の製造方法は、上記第3の発明において、膜分離に先だって、混合物を蒸留塔に供給し、塔底部より酢酸の少なくとも一部を回収するとともに、塔頂部より発生する酢酸、酢酸メチル及び水を含む混合物の少なくとも一部を、水選択性を有する分離膜に供給することを特徴としている。

芳香族カルボン酸製造プラントが大きくなるにつれ、分離対象となる混合物の量が増加する。大量の混合物は、予め小型の蒸留塔で酢酸含有量が低下した塔頂成分を発生させ、これを分離膜を用いて分離することにより、分離に必要なエネルギーを更に低下させることができる。

第13の発明に係る芳香族カルボン酸の製造方法は、上記第5の発明において、塔頂部より発生する混合物の一部を蒸留塔に環流し、一部を分離膜に供給することを特徴とする。

塔頂成分の一部を蒸留塔に環流することにより、さらに酢酸含有量が低下した塔頂成分を発生させることができ、これを分離膜を用いて分離することにより、分離に必要なエネルギーを更に低下させることができる。

第14の発明に係る芳香族カルボン酸の製造方法は、上記第5又は第6の発明において非透過物を上記酸化反応工程に回送することを特徴とする。この非透過物に含有する酢酸メチルを酸化反応工程に回収することにより酢酸の平衡反応である酢酸メチルの生成反応を抑制することができ、溶媒の損失を抑制することができる。

第15の発明に係る芳香族カルボン酸の製造方法は、上記第1の発明において分離膜

により透過されて得られた透過ガスを、第二の分離膜に供給し、透過ガス中の有機成分を分離することを特徴とする。

分離膜を２段にすることにより、１段では分離しきれなかった有機成分を更に低減させた水を得ることができる。

第１６の発明に係るカルボン酸の製造方法は、上記第８の発明において、前段に透過速度の大きい分離膜を使用し、後段に分離性能の高い分離膜を使用することを特徴としている。これにより、水と酢酸の混合物を大量に且つ純度高く分離することが可能となる。

第１７の発明に係るカルボン酸の製造方法は、上記第１の発明において分離膜が無機材料にて構成されることを特徴とする。無機材料によって耐久性が高く且つ、透過側の水選択性が高い分離膜を得ることができる。

第１８の発明に係る芳香族カルボン酸の製造方法は、上記第９の発明において、分離膜が、無機多孔体の細孔内に、エトキシ基又はメトキシ基を含むアルコキシシランの加水分解により得られたシリカゲルを担持させたものからなることを特徴とする。

上記シリカゲルを用いることにより、透過側の水選択性を更に高くすることができる。

。

第１９の発明に係る芳香族カルボン酸の製造方法は、アルキル芳香族化合物がパラキシレンであり、芳香族カルボン酸がテレフタル酸である。今日、芳香族カルボン酸の中ではテレフタル酸の製造が最も多く、製造プラントも年々大型化している。本発明は、酢酸と水を含む混合物が大量に発生する大型のテレフタル酸製造プラントに最も好ましく適用できる。

本発明の芳香族カルボン酸の製造方法によれば、蒸留塔等の溶媒回収工程の小型化が可能であり、消費エネルギーも低減することができる。

#### 図面の簡単な説明

図１は本発明が適用された実施例１に係る混合溶液の分離工程を示す工程図、図２は本発明が適用された実施例２に係る混合溶液の分離工程を示す工程図、図３は本発明が適用された実施例３に係る反応工程を示す工程図、図４（ａ）～（ｃ）は図３の他の例の一部を示す一部工程図、図５は分離膜の構造の例を示す概略図である。

発明を実施するための最良の形態



この発明に用いる芳香族アルキル化合物は、液相酸化により芳香族モノカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、芳香族トリカルボン酸等の芳香族カルボン酸に変換されるモノ、ジ、トリアルキルベンゼン等のアルキルベンゼンであり、そのアルキル基の一部が酸化されたものをも含む。この発明は、特にテレフタル酸の製造に適用され、好ましい原料としての芳香族アルキル化合物は、パラキシレンである。

以下、パラキシレンを酸化してテレフタル酸を製造する場合について実施形態を説明する。

この発明に用いる溶媒としての酢酸の使用量は、通常、原料となるパラキシレンに対して2～6重量倍である。また酢酸溶媒は、若干量の水、具体的には15重量%以下の水を含有しているものでも使用できる。

パラキシレンを液相で酸化反応させるには、分子状の酸素含有ガスを用いる。通常は空気が簡単な設備で低コストで使用できることから用いられ、希釈空気、酸素富化空気なども使用できる。

パラキシレンを酸化するには、通常、触媒としてコバルト (C o)、マンガン (M n) 及び臭素 (B r) を構成元素として含む触媒が用いられる。

液相中でパラキシレンを酸化する反応は、酢酸溶媒中の触媒存在下に、140～230℃、好ましくは150～210℃の温度で分子状酸素含有ガスを連続的に供給しながらパラキシレンを酸化することにより行う。酸化反応工程での圧力は、少なくとも反応温度で混合物が液相を保持できる圧力、またはそれ以上の高圧であり、通常0.2～5 MP a、好ましくは1～2 MP aである。

反応器は、通常、攪拌機付きの槽であるが、必ずしも攪拌機は必要ではなく、気泡塔タイプのもので良い。下部には分子状酸素含有ガス供給口が設けられている。

そして、下部より供給した分子状酸素含有ガスは、酸化反応に利用された後、多量の溶媒蒸気を同伴した排ガスとして反応器より抜き出される。

そして、酸化反応工程で得られた反応物をスラリー化したものについての晶析工程では、反応スラリーを適切な温度と圧力まで下げ、テレフタル酸スラリーを得る。晶析の条件は、晶析の段数として1段から6段であり、好ましくは2から4段である。一連の晶析工程は、フラッシュ冷却が採用され、最終工程は減圧沸騰状態で行うことが好ましい。

テレフタル酸は、通常、晶析処理したスラリーを固液分離工程、乾燥工程を経て回収される。回収されたテレフタル酸はこのまま粗テレフタル酸又は中純度テレフタル酸の

製品としてもよく、必要に応じてさらに粗テレフタル酸を精製処理し、高純度テレフタル酸の製品としてもよい。この場合、この乾燥工程を省略して、溶媒置換工程を経て酢酸溶媒から水溶媒に置換して、直接、精製工程に送ってもよい。

また、溶媒回収工程は、固液分離された際に分取された母液や酸化排ガス又はその凝縮液を精製して酢酸を回収する工程であり、一般に蒸留処理が用いられる。

上述したような酸化反応工程や、固液分離工程、溶媒回収工程から発生した酢酸、副生酢酸メチル及び反応生成水を含有する混合物の少なくとも一部を、水選択性を有する分離膜で膜分離処理し、水を主成分とする透過ガスと、酢酸及び酢酸メチルを主成分とする非透過物に分離し、酢酸メチルおよび酢酸を回収することにより実施できる。

本発明において、水選択性を有する分離膜 8, 46, 48, 84, 86 (図 1～図 3 参照) とは、水 ( $H_2O$ ) 分子を優先的に透過する分離膜を意味しており、水と有機化合物との混合物を膜分離した場合に水分子は透過し易く有機化合物分子は透過しにくい膜である。更に具体的には、この分離膜の水蒸気及び酢酸分離係数  $\alpha$  は、例えば水蒸気濃度 20 から 40 wt % において 200 から 500 程度である。(分離係数  $\alpha$  は膜透過前の非透過成分モル分率を  $X$  とし、透過後の非透過成分モル分率を  $Y$  とした時に、 $\alpha = \{(1 - Y) / Y\} / \{(1 - X) / X\}$  で表される、分離膜の分離性能指標である。)

このような分離膜を用いることにより、例えば酢酸と水との混合物であれば、水を主成分とする水系成分からなる透過ガスと、酢酸等の非水系成分を主成分とする非透過物に分けることができる。

また、好ましい実施態様においては、分離膜に供給される混合物は気体である。具体的には、酸化反応器から排出されたガスや溶媒回収工程で脱水蒸留処理により得られた溜出ガス等があげられる。これには、酸化反応排出ガスを直接、蒸留塔に供給して脱水処理して得られた溜出ガスも含まれる。また、これらのガスの少なくとも一部を凝縮処理して得られた凝縮液を放圧冷却して得られたガスも含まれる。

これらの酢酸と水との混合ガスを分離膜に供給することにより、水系成分からなる透過ガスと、非水系成分からなる非透過ガスとに分けることができる。

また、酢酸と水以外の有機化合物や不活性ガスが存在する場合、有機化合物や不活性ガスは透過しにくいので、分離膜に供給することにより、当該有機化合物や不活性ガスは、非水系成分からなる非透過物の側に優先的に存在することとなる。

上記分離膜 111 は、無機材料から構成される。具体的には、図 5 に示すように、厚さ約 1 mm の多孔質セラミックス基材等からなる無機多孔体 112 の表面や細孔内に、

シリカゲルを担持させ、厚さ約  $10\ \mu\text{m}$  のシリカゲル膜等のシリカゲル担持層 113 とを形成させたものである。尚、この分離膜 111 は、平面状、管状等、適宜形状で構成されるものである。上記のシリカゲルは、特に限定されるものではないが、エトキシ基又はメトキシ基を含むアルコキシシランの加水分解によって得られたシリカゲルが、水選択性をより向上させるので好ましい。

そして、上記分離膜は、上記シリカゲル担持層 113 の  $-\text{OH}$  基に水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) が選択的に吸着され、他成分がシリカゲル担持層 113 の細孔内に進入しようとするのを妨害する。一方、 $-\text{OH}$  基に吸着された水は細孔内を移動しシリカゲル担持層 113 を抜けていく。このようにして、シリカゲル担持層 113 の  $-\text{OH}$  基により、蒸気中の水が選択的に分離・除去され、上記分離膜が水選択性を発揮することができる。

以下、この発明の詳細を実施例を用いて説明する。なお、この明細書において、水を主成分とする水系成分を「第一成分」と、酢酸、酢酸メチル等の非水成分を主成分とする非水系成分を「第二成分」と称する。

#### 実施例 1

図 1 は、本発明が適用された水及び酢酸の混合溶液を分離する分離装置の実施例 1 を示している。

該当する例としては、酢酸を含む反応溶媒中、酸化触媒の存在下、空気を用いて原料パラキシレンの液相酸化反応を行うテレフタル酸の製造方法において、酸化反応により生成する水を除去する工程がある。

本実施例において、蒸留塔 1 は、内部に多数の棚段等の流動床を備え、上部からは上部供給配管 2 により酢酸 78 wt % 水溶液の液相フィードが供給され、下部からは下部供給配管 3 により酢酸 87 wt % 水溶液及び若干の窒素が気相フィードとして供給されるようになっている。すなわち、前記蒸留塔 1 の内部には、第一成分と第二成分とを含む混合物が供給される。

また、蒸留塔 1 の上側には、蒸留塔 1 の頂部からの塔頂蒸気が導入される塔頂蒸気導入配管 4 が取り付けられ、この塔頂蒸気導入配管 4 は、第一分岐管 5 と第二分岐管 6 とに分岐されるようになっている。本実施例では、第一分岐管 5 及び第二分岐管 6 への塔頂蒸気の分配比が例えば 9 : 1 に設定される。

そして、第一分岐管 5 の下流側には塔頂蒸気を過熱する過熱器 7 が取り付けられ、過熱器 7 の下流側には塔頂蒸気を水蒸気を主成分とする透過蒸気（第一成分）と酢酸蒸気

を主成分とする非透過蒸気（第二成分）とに分離する分離膜 8 a を備えた分離器 8 が取り付けられる。

本実施例において、分離膜 8 a は、上記したような無機材料製の分離膜で構成されており、水あるいは水蒸気を透過しやすく、酢酸あるいは酢酸蒸気を透過しにくい特性を有している。

一方、第二分岐管 6 には、還流器 9 が取り付けられている。この還流器 9 は、分岐された塔頂蒸気を冷却して液化する凝縮器 10 と、冷却後の塔頂蒸気を気体と液体とに分離する気液分離器 11 と、分離された液体を還流管 12 を介して蒸留塔 1 に還流させる液相ポンプ 13 と、気液分離器 11 で分離された気体を排出する排出配管 14 とを備えている。

また、分離器 8 には、分離膜 8 a を透過した透過蒸気が導入される透過蒸気導入配管 15 が取り付けられ、この透過蒸気導入配管 15 は、透過蒸気を冷却して液化する凝縮器 16 を介して冷却後の透過蒸気を気体と液体とに分離する気液分離器 17 に接続されている。この気液分離器 17 には、分離された気体を排出する排出配管 18 と、分離された液体を排出する排出配管 19 とが接続されており、排出配管 18 は真空ポンプ 20 を介してガス排出配管 21 に接続され、排出配管 19 は液相ポンプ 22 を介して水排出配管 23 に接続されている。

一方、分離器 8 には、分離膜 8 a を透過しなかった非透過蒸気が導入される非透過蒸気導入配管 24 が取り付けられ、この非透過蒸気導入配管 24 は、非透過蒸気を冷却して液化する凝縮器 25 を介して冷却後の非透過蒸気を気体と液体とに分離する気液分離器 26 に接続されている。この気液分離器 26 には、分離された気体を排出する排出配管 27 と、分離された液体を排出する液相ポンプ 29 とが接続されており、排出配管 27 は圧力弁 28 を介して真空ポンプ 20 及びガス排出配管 21 に接続され、液相ポンプ 29 は第一酢酸排出配管 30 に接続されている。

また、蒸留塔 1 の底部には、蒸留塔 1 内最下層に存在する酢酸濃度の高い液体を排出する第二酢酸排出配管 31 が取り付けられており、この第二酢酸排出配管 31 には、排出された液体の一部を再加熱するリボイラ 32 を介して加熱後の液体を蒸留塔 1 内に戻す循環配管 33 が取り付けられている。

次に、本実施例に係る分離装置の分離プロセスについて説明する。

まず、蒸留塔 1 内に、上部供給配管 2 より液相フィード A が、下部供給配管 3 より気相フィード B が供給される。すると、液相フィード A は蒸留塔 1 内部を下降していく一

方、気相フィードBは蒸留塔1内部を上昇していくこととなるため、この過程で液相フィードAと気相フィードBとの間で気液接触が行われる。また、蒸留塔1の下部では、第二酢酸排出配管31で排出された液体の一部がリボイラ32によって加熱、循環配管33により蒸留塔1の下部に戻される。

上記の液相フィードAとは、水や酢酸の両成分を中心とする液状物をいい、上記気相フィードBとは、水や酢酸の両成分を中心とする成分であって、ガス状物又は塔内でガス化される液状物をいう。なお、塔内に入っても液状のままでいるものであっても、リボイラー32、74での加熱でガス化されるものも、上記気相フィードBに含まれる。

これにより、蒸留塔1の上部側では水の濃度が高くなり、下部側では酢酸の濃度が高くなるという濃度分布が生じる。

そして、蒸留塔1の上部から排出される塔頂蒸気（水の濃度が高い蒸気）は、塔頂蒸気導入配管4に導入され、9：1の割合で第一分岐管5及び第二分岐管6に分配される。

ここで、第二分岐管6に分配された塔頂蒸気は、還流器9によって蒸留塔1内に還流される。還流により塔頂付近の水の濃度は更に高くなり、塔頂蒸気中の酢酸の濃度が低くなっていく。

一方、第一分岐管5側に分配された塔頂蒸気は、過熱器7で過熱された後、分離器8に導入される。尚、過熱器7で塔頂蒸気を過熱するのは、分離膜8a到達前に塔頂蒸気が液化するのを防止するためである。

そして、過熱された塔頂蒸気は、分離膜8aで、水を主成分とする透過蒸気と、酢酸を主成分とする非透過蒸気とに分離される。

ここで、第一分岐管5に分配される塔頂蒸気は、上述したように還流器9の還流動作により徐々に酢酸の濃度が低下した後、略一定（62wt%程度）になっているため、分離膜8aの透過蒸気は酢酸1wt%以下となる。

これらのうち、透過蒸気は、凝縮器16により冷却されてその殆どが液体となり、気液分離器17で混在していた窒素ガス等を取り除いた後、液相ポンプ22で送液され回収される。

一方、非透過蒸気は、凝縮器25により冷却されてその殆どが液体となり、気液分離器26で混在していた窒素ガス等を取り除いた後、液相ポンプ29で送液され回収される。

尚、気液分離器17及び気液分離器26で取り除かれた気体成分は、真空ポンプ20

で吸引され系外に排出される。ここで、気液分離器 26 側に圧力弁 28 を取り付けているのは、透過蒸気よりも非透過蒸気の方の圧力が高く、気液分離器 17 側に逆流するおそれがあるためである。

上述したプロセスによって、透過蒸気から酢酸 1 wt % 以下の水が得られ、非透過蒸気から酢酸 93 wt % 以上の液体が得られる。また、蒸留塔 1 の下部からは、酢酸 98 wt % 以上の液体が得られる。ここで、透過蒸気から得られた液体は、プラント内において有効に利用できる。あるいはプラント外への排水として十分な純度を有するものである。また、非透過蒸気及び蒸留塔 1 の下部から得られた液体は、プロセス内で使用する溶媒として十分な純度を有するものである。さらに、この蒸留塔 1 から排出される塔頂蒸気には酸化反応にて副生される酢酸メチルも含有されており、上記分離器 8 では酢酸メチルは酢酸と共に非透過蒸気として分離される。従って、回収された酢酸メチル含有酢酸は酸化反応工程へリサイクルされることにより酢酸消費量が抑制され有利である。

本実施例では、還流器 9 を設け、塔頂蒸気中の酢酸の濃度を低くすることにより、分離膜 8a の分離性能にあわせて装置使用者の要求値を満たすよう塔頂蒸気の分離を行っており、分離後の液体を蒸留塔 1 内に戻す必要がなくなる。これにより蒸留塔 1 の小型化及びエネルギー消費量の低減を図ることができる。

尚、本実施例では、蒸留塔 1 に対し液相フィード及び気相フィードの両者を供給するようにしていたが、どちらか一方でも構わない。

また、本実施例では、蒸留塔 1 を用いて混合溶液を蒸留していたが、小型の分離装置とする場合には、蒸発缶等を用いても差し支えない。

## 実施例 2

図 2 は、本発明が適用された水及び酢酸の混合溶液を分離する分離装置の実施例 2 を示している。

該当する例としては、実施例 1 と同様に、酢酸を含む反応溶媒中、酸化触媒の存在下、空気を用いて原料パラキシレンの液相酸化反応を行うテレフタル酸製造方法において、酸化反応により生成する水を除去する工程がある。

本実施例において、蒸留塔 41 は、実施例 1 と同様に、内部に多数の棚段等の流動床を備え、上部からは上部供給配管 42 により酢酸 78 wt % の液相フィード A が供給され、下部からは下部供給配管 43 により酢酸 87 wt % 水溶液及び若干の窒素が気相フ

ードBとして供給されるようになっている。

また、蒸留塔41の上側には、蒸留塔41の頂部から自然排出された塔頂蒸気が導入される塔頂蒸気導入配管44が取り付けられている。この塔頂蒸気導入配管44の下流側には塔頂蒸気を過熱する過熱器45が接続され、過熱器45の下流側には、塔頂蒸気を水蒸気を主成分とする第一透過蒸気と酢酸蒸気を主成分とする第一非透過蒸気とに分離する第一分離膜46aを備えた第一分離器46が取り付けられている。

本実施例において、第一分離膜46aは、実施例1で説明した分離膜8aと同じもので構成されている。

また、第一分離器46には、第一分離膜46aを透過した第一透過蒸気が導入される第一透過蒸気導入配管47が取り付けられ、この第一透過蒸気導入配管47は、第一透過蒸気中の第一成分を主成分とし、この第一透過蒸気より第一成分濃度の高い第二透過蒸気と、第二成分を主成分とする第二非透過蒸気とに分離する第二分離膜48aを備えた第二分離器48が取り付けられている。この第二分離膜48aも、第一分離膜46aと同じものが用いられる。尚、第一分離器46と第二分離器48との間には、必要に応じて第一透過蒸気を過熱するために、図示しない過熱器を取り付けることができる。

一方、第一分離器46には、第一分離膜46aを透過しなかった第一非透過蒸気が導入される第一非透過蒸気導入配管49が取り付けられ、この第一非透過蒸気導入配管49は、第一非透過蒸気を冷却して液化する凝縮器50を介して冷却後の第一非透過蒸気を気体と液体とに分離する気液分離器51に接続されている。この気液分離器51には、分離された気体を排出する排出配管52と、分離された液体を排出する排出配管53とが接続されており、排出配管52は圧力弁54を介して真空ポンプ55及びガス排出配管56に接続され、排出配管53は第一液相ポンプ57及び第二液相ポンプ58を介して第一酢酸排出配管70に接続されている。

また、第二分離器48には、第二分離膜48aを透過しなかった第二非透過蒸気が導入される第二非透過蒸気導入配管59が取り付けられ、この第二非透過蒸気導入配管59は、第二非透過蒸気を冷却して液化する凝縮器60を介して冷却後の第二非透過蒸気を気体と液体とに分離する気液分離器61に接続されている。この気液分離器61には、分離された気体を排出する排出配管62と、分離された液体を排出する排出配管63とが接続されており、排出配管62は圧力弁64を介して上記真空ポンプ55に接続され、排出配管63は上記第二液相ポンプ58に接続されている。

一方、第二分離器48には、第二分離膜48aを透過した第二透過蒸気が導入される

第二透過蒸気導入配管 65 が取り付けられ、この第二透過蒸気導入配管 65 は、第二透過蒸気を冷却して液化する凝縮器 66 を介して冷却後の第二透過蒸気を気体と液体とに分離する気液分離器 67 に接続されている。この気液分離器 67 には、分離された気体を排出する排出配管 68 と、分離された液体を排出する排出配管 69 とが接続されており、排出配管 68 は上記真空ポンプ 55 に接続され、排出配管 69 は、第三液相ポンプ 71 を介して水排出配管 72 に接続されている。

また、蒸留塔 41 の下部には、蒸留塔 41 内最下層に存在する酢酸濃度の高い液体を排出する第二酢酸排出配管 73 が取り付けられており、この第二酢酸排出管 73 には、排出された液体の一部を再加熱するリボイラ 74 を介して加熱後の液体を蒸留塔 41 内に戻す循環配管 75 が取り付けられている。

次に、本実施例に係る分離装置の分離プロセスについて説明する。

まず、蒸留塔 41 内に、上部供給配管 42 より液相フィードが、下部供給配管 43 より気相フィードが供給される。すると、液相フィードは蒸留塔 41 内部を下降していく一方、気相フィードは蒸留塔 41 内部を上昇していくこととなるため、この過程で液相フィードと気相フィードとの間で気液接触が行われる。また、蒸留塔 41 の下部では、第二酢酸排出配管 73 で排出された液体の一部がリボイラ 74 によって加熱され、循環配管 75 により蒸留塔 41 の下部に戻される。

これにより、蒸留塔 41 の上部側では水の濃度が高くなり、下部側では酢酸の濃度が高くなるという濃度分布が生じる。

そして、蒸留塔 41 の上部から排出される塔頂蒸気（水の濃度が高い蒸気）は、塔頂蒸気導入配管 44 に導入され、過熱器 45 で過熱された後、第一分離器 46 に導入される。尚、過熱器 45 で塔頂蒸気を過熱するのは、第一分離膜 46a 到達前に塔頂蒸気が液化するのを防止するためである。

そして、過熱された塔頂蒸気は、第一分離膜 46a で、水を主成分とする第一透過蒸気と、酢酸を主成分とする第一非透過蒸気とに分離される。

ここで、本実施例では、蒸留塔 41 の上部側より液相フィードを導入することで、ある程度塔頂蒸気中の水の濃度を上昇させているのであるが、それでも酢酸の濃度は、第一透過蒸気中に所定量（68wt%程度）となる。

これらのうち、第一透過蒸気は、第二分離器 48 に導入され、水を主成分とする第二透過蒸気と、酢酸を主成分とする第二非透過蒸気とに分離される。

ここで第一透過蒸気は、上述したように酢酸の濃度が 5wt%程度となっているため



、第二分離膜 4 8 a 透過後の蒸気は酢酸 1 w t % 以下となる。

そして、第二透過蒸気は、凝縮器 6 6 により冷却されてその殆どが液体となり、気液分離器 6 7 で混在していた窒素ガス等を取り除いた後、第三液相ポンプ 7 1 で送液され回収される。

上記第一分離器 4 6 に用いられる第一分離膜 4 6 a と、上記第二分離器 4 8 に用いられる第二分離膜 4 8 a は、いずれも水分離性を有するが、このうち、第一分離膜 4 6 a としては、透過速度の大きい分離膜を用い、第二分離膜 4 8 a としては、分離性能の高い分離膜を用いるのが好ましい。このようにすることにより、分離速度及び分離性能をより向上させることができる。

一方、第二非透過蒸気は、凝縮器 6 0 により冷却されてその殆どが液体となり、気液分離器 6 1 で混在していた窒素ガス等を取り除いた後、第二液相ポンプ 5 8 で送液され回収される。

一方、第一分離器 4 6 を透過しなかった第一非透過蒸気は、凝縮器 5 0 により冷却されてその殆どが液体となり、気液分離器 5 1 で混在していた窒素ガス等を取り除いた後、第一液相ポンプ 5 7 及び第二液相ポンプ 5 8 で送液され回収される。

上述したプロセスによって、第二透過蒸気から酢酸 1 w t % 以下の水が得られ、第一非透過蒸気及び第二非透過蒸気から酢酸 9 5 w t % の液体が得られる。また、蒸留塔 4 1 の下部からは、酢酸 9 8 w t % の液体が得られる。ここで、第二透過蒸気から得られた液体は、プラント内において有効に利用できる。あるいはプラント外への排水として十分な純度を有するものである。また、第一、第二非透過蒸気及び蒸留塔 4 1 の下部から得られた液体は、プロセス内で使用する溶媒として十分な純度を有するものである。さらに、この蒸留塔 4 1 から排出される塔頂蒸気には酸化反応にて副生される酢酸メチルも含有されており、上記第一、第二分離器 4 6 、 4 8 では酢酸メチルは酢酸と共に非透過蒸気として分離される。従って、回収された酢酸メチル含有酢酸は酸化反応工程へリサイクルされることにより酢酸消費量が抑制され有利である。

本実施例では、第一分離器 4 6 及び第二分離器 4 8 を設け、塔頂蒸気のうち、第一分離膜 4 6 a を透過した第一透過蒸気を、第二分離膜 4 8 a で再度分離するようにしたので、第二透過蒸気から得られる液体の純度を高めることができる。また、第一分離膜 4 6 a を透過しなかった第一非透過蒸気及び第二分離膜 4 8 a を透過しなかった第二非透過蒸気から得られる液体も、十分な純度を有したものとなる。そして、分離後に得られる液体の純度が高いことから、分離後の液体を蒸留塔 4 1 内に戻す必要がなくなり、蒸

留塔 4 1 の小型化及びエネルギー消費量の低減を図ることができる。

尚、本実施例では、本実施例では、蒸留塔 4 1 に対し液相フィード及び気相フィードの両者を供給するようにしていたが、液相フィードのみとしてもよい。

また、本実施例では、蒸留塔 4 1 を用いて混合溶液を蒸留していたが、小型の分離装置とする場合には、蒸発缶等を用いても差し支えない。

更にまた、本実施例では、第一分離膜 4 6 a を透過した第一透過蒸気を第二分離膜 4 8 a で再分離するようにしていたが、これに限られるものではなく、分離膜の性能や混合溶液の濃度等の条件によっては、第一分離膜 4 6 a を透過しなかった第一非透過蒸気を第二分離膜 4 8 a で再分離するように構成してもよい。

そして、本実施例で説明した分離装置に、実施例 1 で説明した還流器 9 を設けてもよいことは勿論である。

### 実施例 3

図 3 は、本発明が適用された反応装置（テレフタル酸合成装置）の実施例 3 を示している。

本実施例において、反応器 8 1 には、パラキシレンの酸化触媒（例えばコバルト化合物等）が充填されている。また反応器 8 1 には原料を供給する原料供給配管 8 2 が取り付けられており、本実施例では、原料パラキシレン液及び溶媒としての酢酸溶媒及び酸化触媒が供給されるようになっている。一方、反応器 8 1 の上部には、反応に伴って発生した蒸気が排出される反応蒸気排出配管 8 3 が取り付けられている。また、反応器 8 1 内には、酸化剤としての空気が酸化剤供給管 1 0 1 を通して、供給されるようになっている。

そして、反応蒸気排出配管 8 3 には、第一分離膜 8 4 a を備えた第一分離器 8 4 が接続されている。この第一分離膜 8 4 a は、実施例 1 で説明した第一分離膜 8 a と同じものであり、水蒸気等を主成分とする第一成分を透過し、酢酸蒸気及びその他有機成分蒸気等を含有する第二成分を透過しない性質を有している。

なお、反応器 8 1 内の圧力は 1 ～ 2 MP a、温度は約 1 0 0 ～ 2 0 0 ℃程度であり、反応蒸気排出配管 8 3 から第一分離膜 8 4 a に供給される蒸気には、供給空気由来のガス成分及び反応生成ガス成分に加えて、水蒸気及び酢酸蒸気及びその他有機成分蒸気が含まれる。

また、第一分離器 8 4 には、第一分離膜 8 4 a を透過した第一透過蒸気（水を主成分

とする) が導入される第一透過蒸気導入配管 85 が取り付けられ、この第一透過蒸気導入配管 85 には、第二分離膜 86a を備えた第二分離器 86 が接続されている。この第二分離膜 86a は、第一分離膜 84a と同じもので構成されている。尚、第一分離器 84 と第二分離器 86 との間には、必要に応じて第一透過蒸気を過熱するために図示しない過熱器を取り付けることができる。この第二分離器 86 により、第一透過蒸気中の前記溶媒を主成分とする非水系成分からなる第二非透過蒸気と、水を主成分とする第二透過蒸気とに分離することができる。

一方、第一分離器 84 には、第一分離膜 84a を透過しなかった第一非透過蒸気(酢酸溶媒、その他有機成分、供給空気由来のガス成分及び反応生成ガス成分を主成分とする) が導入される第一非透過蒸気導入配管 87 も取り付けられている。この第一非透過蒸気導入配管 87 の途中には、凝縮器 88 及び圧力調整バルブ 89 が設けられる。

また、第二分離器 86 には、第二分離膜 86a を透過した第二透過蒸気(水を主成分とする) が導入される第二透過蒸気導入配管 90 が取り付けられ、この第二透過蒸気導入配管 90 の途中には、凝縮器 91 及び液相ポンプ 92 が設けられている。

一方、第二分離器 86 には、第二分離膜 86a を透過しなかった第二非透過蒸気(酢酸溶媒、その他有機成分、供給空気由来のガス成分及び反応生成ガス成分を主成分とする) が導入される第二非透過蒸気導入配管 93 も取り付けられている。この第一非透過蒸気導入配管 93 の途中には、凝縮器 94 及び圧力調整バルブ 95 が設けられる。

そして、これら第一非透過蒸気導入配管 87 及び第二非透過蒸気導入配管 93 は、気液分離器 96a、96b にそれぞれ接続されている。この気液分離器 96a、96b には、気体成分(本実施例では例えば酸素、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素等) が排出される気体排出配管 97 及び液体成分(本実施例では、酢酸溶媒及びその他有機成分) が排出される液体排出配管 98 が接続されている。尚、液体排出配管 98 は、接続反応器 81 に還流されるようになっている。これらの第一非透過蒸気導入配管 87、93、凝縮器 88、94、気液分離器 96a、96b、液体排出配管 98 は、還流路を形成する。このとき、必要に応じてその途中には液相ポンプ 99 が設けられている。

また、反応器 81 の下部には、反応器 81 内に液体として存在するテレフタル酸の酢酸スラリーを排出する製品排出配管 100 が取り付けられている。

上記の図 3 で示される、本発明が適用された反応装置(テレフタル酸合成装置)の実施例 3 において、反応器 81 から生じる蒸気を通す反応蒸気排出配管 83 には、必要に応じて、図 4(a) に示すように、蒸留装置 121 を設けてもよい。この蒸留装置 12

1に反応器81から出てきた蒸気を供給して蒸留することにより、酢酸成分を回収し、蒸留装置121の上部より酢酸成分が低減した留出ガスを得る。この蒸留装置121によって留出したガスを第一分離器84に供与することができる。また、この蒸留装置121で回収された酢酸成分は、液体排出配管98に送り、反応器81に還流させることができる。この蒸留装置121を設けることにより、第一分離器84に送る前に予め、酢酸成分を低減させることができる。

また、上記の図3で示される、本発明が適用された反応装置（テレフタル酸合成装置）の実施例3において、反応器81から生じる蒸気を通す反応蒸気排出配管83には、必要に応じて、図4（b）に示すように、凝縮器122を設けてもよい。この凝縮器122により、反応器81から出てきた蒸気中に含まれる凝縮性成分を凝縮させることができる。この凝縮器122でも凝縮しない成分は、気体排出配管97に送られる。

上記凝縮器122で凝縮した成分は、その少なくとも一部を気化器124で気化させ、気化分を必要に応じて加熱器を経由して、第一分離器84に供与することができる。そして、上記気化器124で気化しなかった成分は、気液分離器96aに送られる。この凝縮器122や気化器124を用いることにより、反応器81から出てきた蒸気中に含まれる非凝縮性成分を第一分離器84にかけずに処理させることができる。

上記気化器124としては、凝縮器122で凝縮させた液の少なくとも一部を気化せえることができる装置であれば特に限定されない。例えば、凝縮器122で凝縮させた液が加圧状態である場合、その圧力より低い圧力を有する槽、いわゆるフラッシュ槽が好ましい。

さらに、上記の図3で示される、本発明が適用された反応装置（テレフタル酸合成装置）の実施例3において、反応器81から生じる蒸気を通す反応蒸気排出配管83には、必要に応じて、図4（c）に示すように、図4（a）に示す蒸留装置121を設け、その留出ガス配管に図4（b）に示す凝縮器122等を設けてもよい。この装置の作用は、上記図4（a）に示す作用と図4（b）に示す作用とをあわせた作用を有する。

次に、本実施例に係る反応装置の合成プロセスについて説明する。

まず、反応器81内に原料供給配管82よりパラキシレン液が溶媒酢酸と共に供給され、酸化剤供給管101より酸化剤の空気が供給される。反応器81内では、触媒の作用により、パラキシレンの酸化でテレフタル酸と水とを生成し、反応蒸気排出配管83より、水と溶媒である酢酸溶媒、その他有機成分、供給空気由来のガス成分及び反応生成ガス成分との混合蒸気（約150℃～200℃）が排出される。

そして、反応器 8 1 から排出された混合蒸気は、反応蒸気排出配管 8 3 を介して第一分離器 8 4 に導入され、第一分離膜 8 4 a により水を主成分とする第一透過蒸気と、酢酸溶媒、その他有機成分、供給空気由来のガス成分及び反応生成ガス成分を主成分とする第一非透過蒸気とに分離される。

ここで、本実施例では、実施例 1 と同様に、第一分離膜 8 4 a の分離性能により、第一透過蒸気中に所定量ある程度の酢酸溶媒、その他有機成分、供給空気由来のガス成分及び反応生成ガス成分も含まれてしまうことになる。

これらのうち、第一透過蒸気は、第一透過蒸気導入配管 8 5 を介して第二分離器 8 6 に導入され、第二分離膜 8 6 a により水を主成分とする第二透過蒸気と酢酸溶媒、その他有機成分、供給空気由来のガス成分及び反応生成ガス成分を主成分とする第二非透過蒸気とに再分離される。すると、第一透過蒸気中に残っていた酢酸溶媒、その他有機成分、供給空気由来のガス成分及び反応生成ガス成分の殆どが分離されて第二非透過蒸気となるため、第二透過蒸気中の水の純度は極めて高いものとなる。そして、第二透過蒸気は、第二透過蒸気導入配管 9 0 に導入され、凝縮器 9 1 で液化された後、液相ポンプ 9 2 で送液され水として回収される。

また、酢酸溶媒、その他有機成分、供給空気由来のガス成分及び反応生成ガス成分を主成分とする第一非透過蒸気及び第二非透過蒸気は、それぞれ第一非透過蒸気導入配管 8 7 及び第二非透過蒸気導入配管 9 3 を介して凝縮器 8 8、9 4 で凝縮された後、気液分離器 9 6 a、9 6 b に送り込まれる。

なお、上記第一分離器 8 4 に用いられる第一分離膜 8 4 a と、上記第二分離器 8 6 に用いられる第二分離膜 8 6 a は、いずれも水分離性を有するが、このうち、第一分離膜 8 4 a としては、透過速度の大きい分離膜を用い、第二分離膜 8 6 a としては、分離性能の高い分離膜を用いるのが好ましい。このようにすることにより、分離速度及び分離性能をより向上させることができる。

尚、この間、第一非透過蒸気は凝縮器 8 8 により、第二非透過蒸気は凝縮器 9 4 により、凝縮される。そして、気液分離器 9 6 a、9 6 b では、第一非透過蒸気及び第二非透過蒸気中に混入していたガス成分（供給空気由来のガス成分及び反応生成ガス成分を主成分とする）が気体排出配管 9 7 より排出される。一方、液体成分（酢酸溶媒、その他有機成分からなるを主成分とする）は液体排出配管 9 8 より排出され、必要に応じて液相ポンプ 9 9 で加圧された後、原料供給配管 8 2 を介して反応器 8 1 内へと還流される。すなわち、酸化反応工程に回送される。

一方、反応器 8 1 において酸化により生成されたテレフタル酸は、酢酸スラリーとして製品排出配管 1 0 0 より排出され回収される。必要に応じて精製処理された後に高純度テレフタル酸が得られる。

## 請 求 の 範 囲

1. 水を主成分とする第一成分と、非水成分を主成分とする第二成分とを含む混合物が内部に供給される蒸留塔と、

前記蒸留塔頂部から排出された塔頂蒸気を選択的に透過し、前記第一成分を主成分とする透過蒸気と前記第二成分を主成分とする非透過蒸気とに分離する分離膜を具備した分離器と、

前記塔頂蒸気の一部を冷却すると共に、冷却により得られた液体を前記蒸留塔上部へと還流させる還流器と、を備えたことを特徴とする分離装置。

2. 前記蒸留塔が、流動床を備えた蒸留塔からなることを特徴とする請求項1に記載の分離装置。

3. 水を主成分とする第一成分と、非水成分を主成分とする第二成分とを含む液体混合物が内部に供給される蒸留塔と、

前記蒸留塔頂部から排出された塔頂蒸気を選択的に透過し、前記第一成分を主成分とする第一透過蒸気と前記第二成分を主成分とする第一非透過蒸気とに分離する第一分離膜を具備した第一分離器と、

前記第一透過蒸気中の前記第一成分を主成分とし当該第一透過蒸気より第一成分濃度の高い第二透過蒸気と、前記第二成分を主成分とする第二非透過蒸気とに分離する第二分離膜を具備した第二分離器と、を備えたことを特徴とする分離装置。

4. 酢酸を含む溶媒中、アルキル芳香族化合物より芳香族カルボン酸及び水を生成すると共に、溶媒及び水を含む混合蒸気を発生する反応器と、

前記反応器から排出された前記混合蒸気を、第一成分を主成分とする第一透過蒸気と、第二成分を主成分とする第一非透過蒸気とに分離する第一分離膜と、

前記第一分離膜から排出された前記第一非透過蒸気を、第一成分を主成分とする第二透過蒸気と、第二成分を主成分とする第二非透過蒸気とに分離する第二分離膜と、

前記第一非透過蒸気及び前記第二非透過蒸気を凝縮させて前記反応器内に還流させる還流路とを備えたことを特徴とする反応装置。

5. 前記酢酸を含む溶媒が酢酸、前記アルキル芳香族化合物がパラキシレン、前記芳香族カルボン酸がテレフタル酸である請求項4に記載の反応装置。

6. 前記第一分離器及び前記第二分離器と前記還流路との間には、前記第一非透過蒸気及び前記第二非透過蒸気より前記テレフタル酸を分離する気液分離器を具備させること

を特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の反応装置。

7. 前記第一分離膜及び前記第二分離膜は、無機多孔体の細孔内に、エトキシ基またはメトキシ基を含むアルコキシシランの加水分解により得られたシリカゲルを担持させたものからなることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の反応装置。

8. 酢酸を含む溶媒中、酸化触媒の存在下、アルキル芳香族化合物を酸素含有ガスで液相酸化反応を行い芳香族カルボン酸のスラリーを生成する酸化反応工程、及び上記スラリーを固液分離して反応母液と芳香族カルボン酸ケーキに分離する固液分離工程を有する芳香族カルボン酸の製造方法において、

製造工程内で発生する、酢酸及び水を含有する混合物の少なくとも一部を、水選択性を有する分離膜を用いて、水を主成分とする透過ガスと、酢酸を主成分とする非透過物に分離することを特徴とする芳香族カルボン酸の製造方法。

9. 上記水選択性を有する分離膜に供給する混合物の少なくとも一部が気体であることを特徴とする、請求項 8 に記載の芳香族カルボン酸の製造方法。

10. 酢酸及び水を含有する混合物がさらに酢酸メチルを含有し、該混合物の少なくとも一部を、水選択性を有する分離膜を用いて、水を主成分とする透過ガスと、酢酸及び酢酸メチルを主成分とする非透過物に分離することを特徴とする、請求項 8 又は 9 に記載の芳香族カルボン酸の製造方法。

11. 上記混合物が上記酸化反応工程より発生する物であり、該混合物の少なくとも一部を、水選択性を有する分離膜を用いて、水を主成分とする透過ガスと、酢酸及び酢酸メチルを主成分とする非透過物に分離するとともに、該非透過物の少なくとも一部を上記酸化反応工程に還流することを特徴とする、請求項 10 に記載の芳香族カルボン酸の製造方法。

12. 製造工程内で発生する酢酸、副生酢酸メチル及び水を含有する混合物の少なくとも一部を、蒸留塔に供給し、塔底部より酢酸の少なくとも一部を回収するとともに、塔頂部より発生する酢酸、酢酸メチル及び水を含有する混合物の少なくとも一部を、水選択性を有する分離膜を用いて、水を主成分とする透過ガスと、酢酸及び酢酸メチルを主成分とする非透過物に分離することを特徴とする、請求項 10 に記載の芳香族カルボン酸の製造方法。

13. 上記塔頂部より発生する酢酸、酢酸メチル及び水を含有する混合物の一部を上記蒸留塔の還流液に使用し、該混合物の残部を、水選択性を有する分離膜を用いて、水を主成分とする透過ガスと、酢酸及び酢酸メチルを主成分とする非透過物に分離すること



を特徴とする、請求項 1 2 に記載の芳香族カルボン酸の製造方法。

1 4. 上記酢酸及び酢酸メチルを主成分とする非透過物を、酸化反応工程へ回送することを特徴とする請求項 1 2 又は 1 3 に記載の芳香族カルボン酸の製造方法。

1 5. 上記水を主成分とする透過ガスを、更に、水選択性を有する分離膜を用いて、水を主成分とする透過ガスと、酢酸を主成分とする非透過物に分離することを特徴とする、請求項 8 乃至 1 4 のいずれかに記載の芳香族カルボン酸の製造方法。

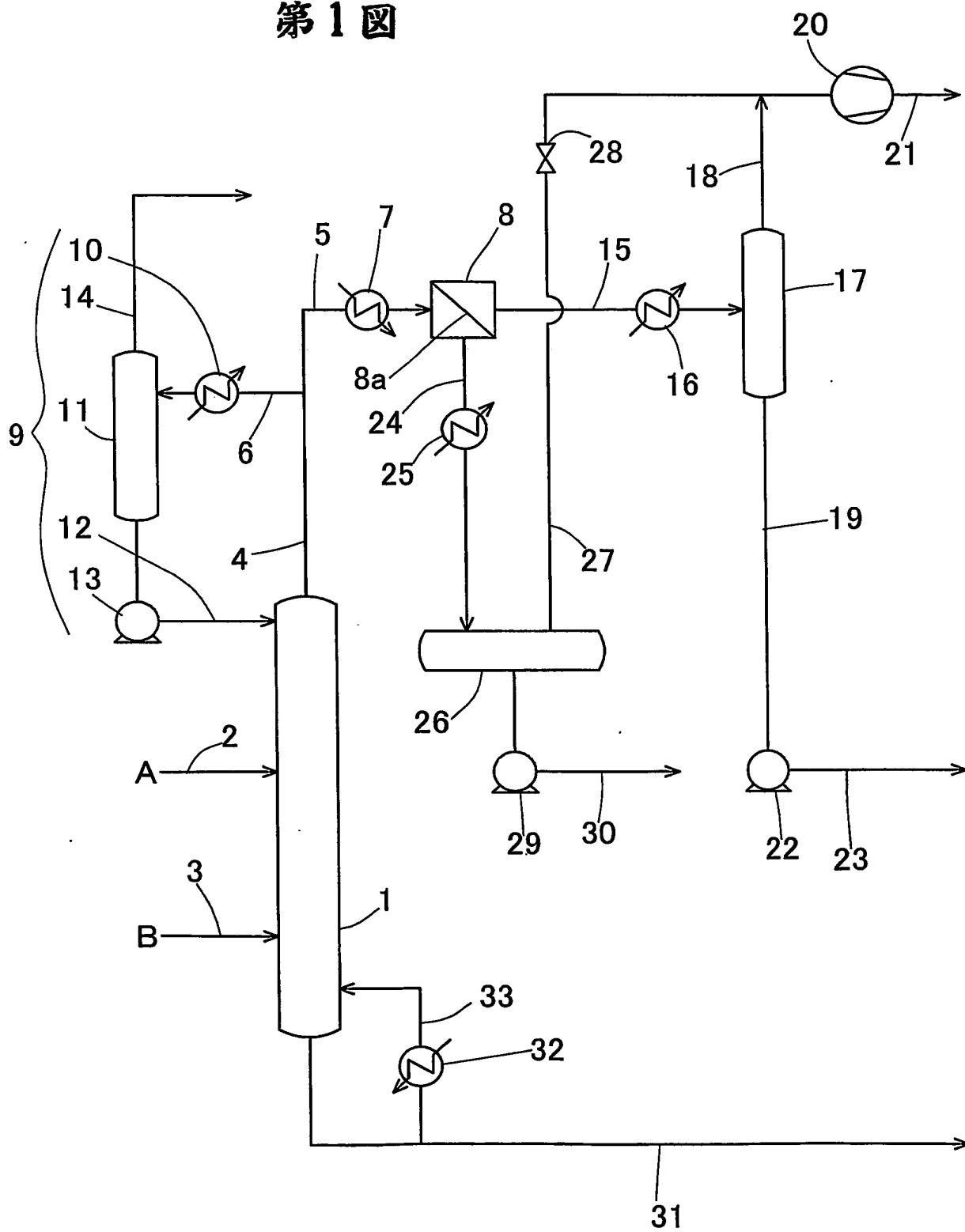
1 6. 前段に透過速度の大きい分離膜を使用し、後段に分離性能の高い分離膜を使用することを特徴とする請求項 1 5 に記載の芳香族カルボン酸の製造方法。

1 7. 上記水選択性を有する分離膜は無機材料にて構成されることを特徴とする請求項 8 乃至 1 6 のいずれかに記載の芳香族カルボン酸の製造方法。

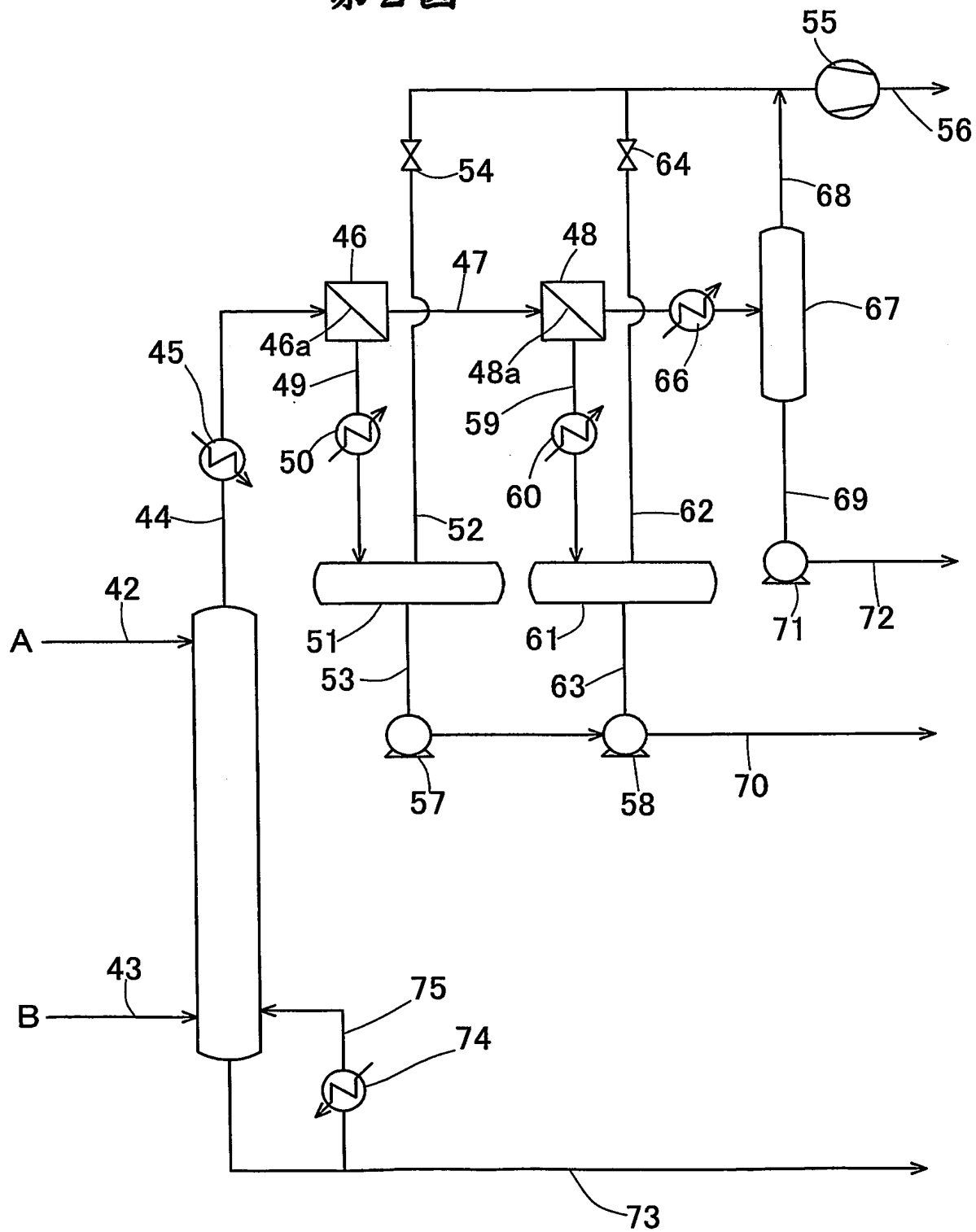
1 8. 上記水選択性を有する分離膜は無機多孔体の細孔内に、エトキシ基又はメトキシ基を含むアルコキシシランの加水分解により得られたシリカゲルを担持させたものからなることを特徴とする請求項 1 7 に記載の芳香族カルボン酸の製造方法。

1 9. 前記アルキル芳香族化合物がパラキシレンであり、前記芳香族カルボン酸がテレフタル酸である請求項 8 乃至 1 8 のいずれかに記載の芳香族カルボン酸の製造方法。

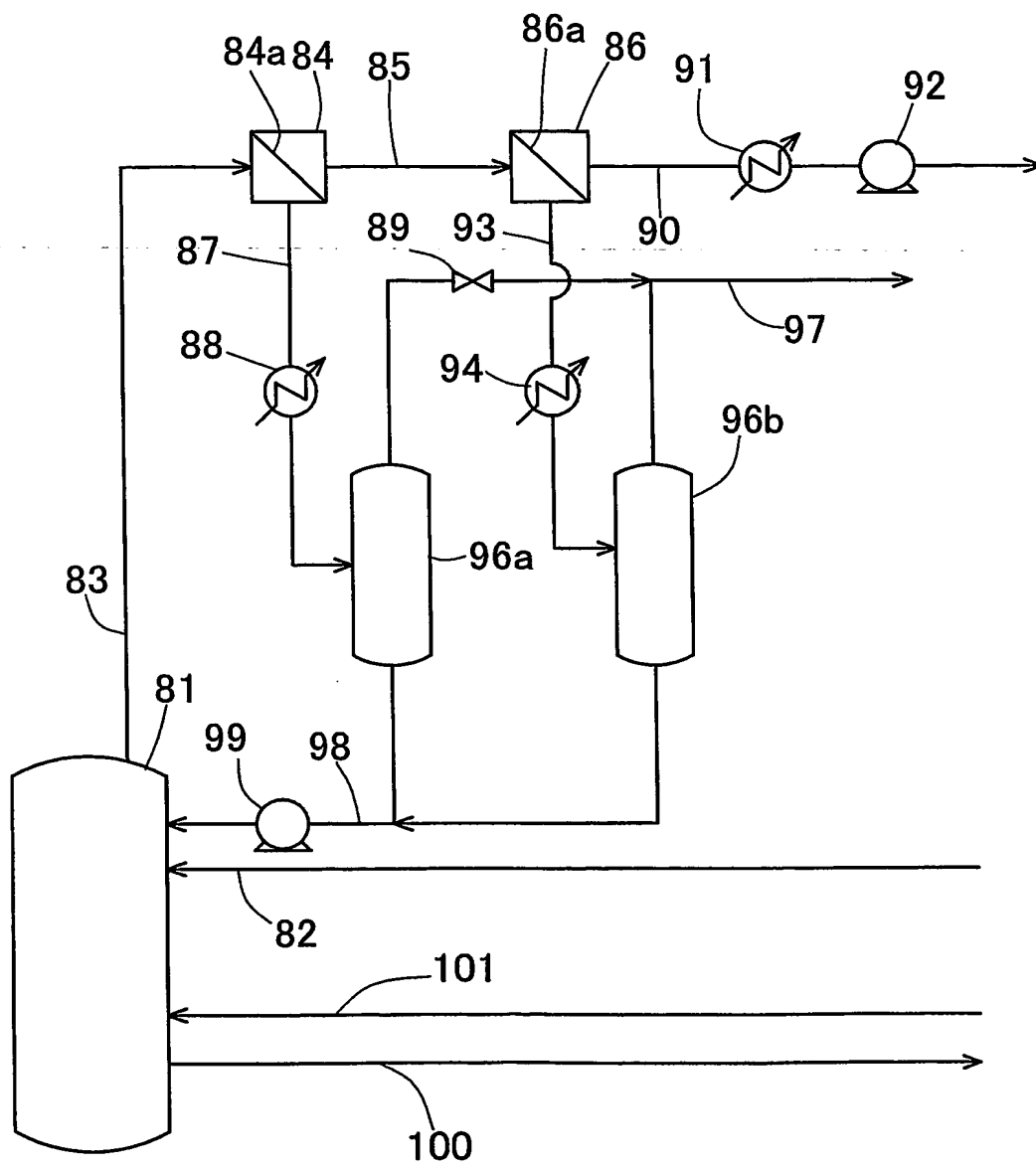
第1図



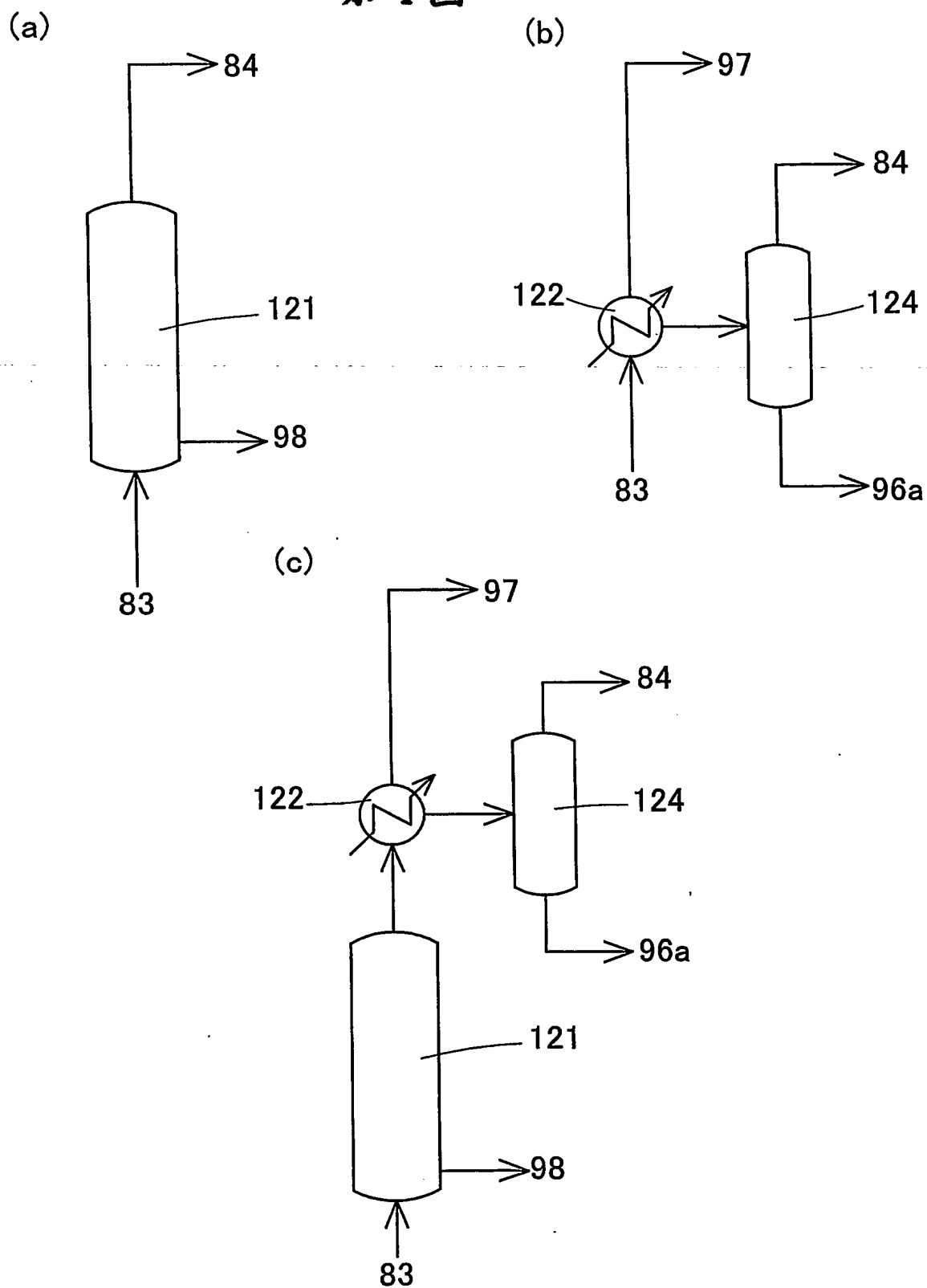
第 2 図



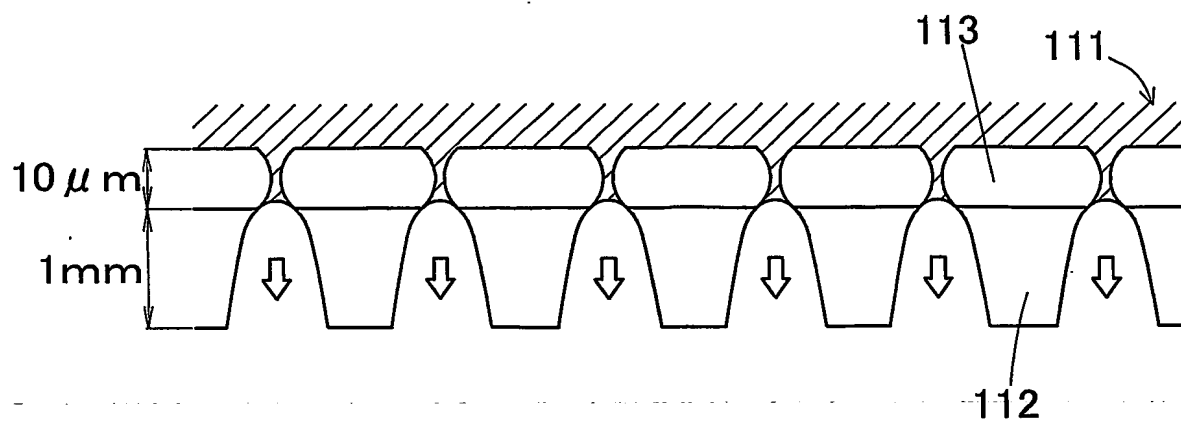
第3図



## 第4図



第5図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11122

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01D53/22, 3/00, C07C53/08, 51/44, 63/26, 51/265

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01D53/22, 3/00, C07C53/08, 51/44, 63/26, 51/265

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 60-202705 A. (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 14 October, 1985 (14.10.85), Claims; page 3, upper right column, lines 3 to 19; Fig. 2 (Family: none)	1-2
X	JP 1-155928 A (Hitachi Zosen Corp.), 19 June, 1989 (19.06.89), Claims; page 2, lower left column, line 15 to page 3, upper left column, line 10; Fig. 1 (Family: none)	1-2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 December, 2003 (01.12.03)

Date of mailing of the international search report  
16 December, 2003 (16.12.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11122

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2-253802 A (Japan Chemical Eng. & Machinery Co., Ltd.), 12 October, 1990 (12.10.90), Claims; page 2, upper left column, line 18 to upper right column, line 14; Fig. 1 (Family: none)	1-2
A	JP 2001-328957 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 27 November, 2001 (27.11.01), Claims 1 to 9; Par. Nos. [0022] to [0029]; Figs. 1 to 5 & CN 1339429 A	1-19



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01D53/22, 3/00, C07C53/08, 51/44, 63/26, 51/265

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01D53/22, 3/00, C07C53/08, 51/44, 63/26, 51/265

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2003
日本国登録実用新案公報	1994-2003
日本国実用新案登録公報	1996-2003

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 60-202705 A (三菱重工業株式会社)、1985.10.14、特許請求の範囲、第3頁右上欄第3-19行、第2図 (ファミリーなし)	1-2
X	JP 1-155928 A (日立造船株式会社)、1989.06.19、特許請求の範囲、第2頁左下欄第15行~第3頁左上欄第10行、第1図 (ファミリーなし)	1-2
X	JP 2-253802 A (日本化学機械製造株式会社)、1990.10.12、特許請求の範囲、第2頁左上欄第18行~同頁右上欄第14行、第1図 (ファミリーなし)	1-2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.12.03

国際調査報告の発送日

16.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中野 孝一



4D 9153

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-328957 A (三井化学株式会社)、2001.11.27、請求項1-9、段落0022-0029、図1-5 & CN 1339429 A	1-19